

機能性薄膜の高精度定量に向けたERDAとPIXEの測定 および解析手法の高度化

著者	原山 勲
発行年	2017
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8039号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00148131

氏 名	原 山 勲
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 8039 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 29 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
審 査 研 究 科	数 理 物 質 科 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	

機能性薄膜の高精度定量に向けた ERDA と PIXE の測定および解析手法の高度化

主 査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋
副 査	筑波大学教授	工学博士	重川 秀実
副 査	筑波大学講師	博士(理学)	関場大一郎
副 査	京都大学教授	理学博士	木村 健二

論 文 の 要 旨

高エネルギーのイオン散乱を用いた分析では、マトリクス効果(物質によって分析感度が異なる現象)がないため、標準試料を用いることなく試料の組成分析が可能である。そのため、簡便で、高い定量性を保ちつつ、表面から試料内部に渡っての定量分析法として重要である。ただし、原子番号の近い元素で構成されている場合、お互いの質量が近いいため、それぞれの元素を分離して分析することが難しいという問題、あるいは、他の代表的な分析法である二次イオン質量分析法(SIMS)と比較して感度が低いという問題がある。本論文では、高エネルギーイオン利用分析法として、弾性反跳原子分析法(elastic recoil detection analysis: ERDA)と粒子線誘起X線放出法(particle-induced X-ray emission: PIXE)を取り上げ、問題解決を試みた研究について議論している。

この論文は、第1部(原子番号の近い元素の同時定量分析)と第2部(計測が難しい元素である水素の計測の高感度化)で構成されている。

第1部第1章では、高エネルギーイオン利用分析法として ERDA、PIXE を取り上げた研究の背景、第2章では、一般的なイオンビーム利用分析の概要と測定原理を述べている。

第1部第3章では、ERDA を用いた SrTaO₂N の定量分析を行った結果を述べている。この材料の場合、カチオン原子の O、N を分離して計測する事が重要であるが、重イオンの衝突で反跳するこれらの原子の運動エネルギーの差は小さく、運動エネルギーだけで分離して計測することは極めて困難である。そこで、著者は、エネルギー検出器の前にガス電離箱を配置し、そこを通過する際のエネルギー損失をガスが電離した際に現れる電気信号から算出し、これとエネルギー検出器のエネルギー情報を組み合わせ

て解析する。電離確率はガス種の元素によって大きく異なる。実際、エネルギー損失と全エネルギーの二次元プロットから、O、N を明瞭に分離して計測する事が可能になった。これから、それぞれの元素毎に、含まれる原子の数密度の深さ依存性を得た。この結果は、他の定量性の高い分析法である、共鳴核反応 (nuclear reaction analysis) と比較し、誤差の範囲で一致することを確認している。

第 1 部第 4 章では、第 3 章の ERDA 計測の高度化のために採用したガス電離箱について、従来のものと異なる箱形の陰極を用いているが、その有効性を実験と数値シミュレーションから検討した。その結果、必ずしも著しい感度改善効果は認められないものの、従来のものと同様の高い定量性での計測が可能であることを明らかにしている。

第 1 部第 5 章では、PIXE の高精度化を検討している。この手法は重い原子の計測に有効である。他の多くのイオン散乱利用計測法では、放出粒子のエネルギーに注目しているが、原子番号(質量)が大きくなるとそのエネルギー差は相対的に小さくなるため、分離して計測する事は極めて困難となる。そこで、PIXE では、高エネルギーイオンが衝突する時に発生するX線を計測する。X線は元素によるエネルギーの違いが大きいため元素の分離は比較的容易である。しかし、X線として検出するため、その定量性の確保が困難になる。著者は、新しい定量法を提案し、実際に試みた。従来は、基準となる試料との比較において絶対量を算出していたが、この場合は検出器固有の感度、幾何的配置が影響するため、これらに起因する誤差が大きく残っていた。本論文では、同じ検出器で計測した信号強度との相対値に基づき絶対量を算出している。同じ検出器を用いることにより、検出器固有の感度の部分が校正に入り込まないので、むしろ、精度が上がると思われた。実験的にこのことが裏付けられた。ここでは、数値シミュレーションとの比較を行いながら丁寧に解析し、信頼性の高い計測ができることも確認した。

第 2 部では、水素のバックグラウンド信号の低減化に取り組む。

第 2 部第 1 章では、ERDA 法において、90 度電磁石で軌道を曲げて位置敏感検出器を用いることで深さ分解能(エネルギー分解能に対応)を高めた高分解能 ERDA (HERDA)を用いているが、HERDA で水素検出の高感度化の研究を開始するに至った背景を述べている。すなわち、HERDA は、深さ分解能は十分に高いが、産業上重要な MOSFET の界面特性と水素の関係を議論するためには、現状から 1 桁以上検出限界を低下させる必要がある。

第 2 部第 2 章で、従来の計測法の現状を評価している。実際に、 α -C:H、 SiO_2/Si の試料に対して計測し、検出限界を決めているバックグラウンドの起源を検討している。その結果、水素検出においては、想定した軌道以外を経由した「迷い」水素を検出していること、粒子は到達していなくても熱によって検出器内に発生している信号(暗電流)を粒子と誤認して検出していること、の 2 つの起源があることを明らかにした。

第 2 部第 3 章では、バックグラウンド信号の起源の 1 つである暗電流の影響を無くすため、コインシデンス検出のための装置改造を行い、実験的な検証を試みた結果について議論している。コインシデンスとは、検出器の前に薄いマイラ膜を設置して、そこを通過する際に発する二次電子を計測できるようにし、二次電子を検出したときだけ検出器からの信号を受け付けるようにした計測法である。この計測では、マイラ膜の二次電子放出確率を高めるため、アルミニウム(実際には形成の際に酸化物の膜として形成される)を堆積させているが、この効果が重要であった。これに因って、暗電流によるバックグラウンドを 200 分の 1 にまで低減することが可能になった。さらに、試料表面の汚れによる信号がバックグラウンドを高めていること

が明らかになっている。注目する試料内水素を重水素に替えることでバックグラウンドの低減が可能である。

第2部第4章では、もう一つのバックグラウンドの起源である「迷い」粒子の低減の可能性を検討した。電磁石後方の位置敏感検出器の位置に、エネルギー分析機能を有する検出器を置き、マグネット後方に到達した粒子のエネルギーを計測した。その結果、正常に機能していれば、電磁石によって決められたエネルギーの粒子だけが到達するはずであるが、これと異なるエネルギーを持った粒子も到達していることが明らかになった。検出器の自体のエネルギー分解能は劣るものの、これで所定の範囲のエネルギーの粒子だけを選び出し、電磁石で曲げられた粒子のエネルギースペクトルとすることで、バックグラウンドノイズが低減できることを明らかにした。さらに、得られたエネルギースペクトルを詳細に検討すると、想定している1回の散乱では起こりえないエネルギーをもつ粒子も観測された。すなわち、多重散乱の過程も生じていることが明らかになった。このことを数値シミュレーションで確認している。多重散乱によるバックグラウンドは、試料中にある水素由来の信号が原因であり、背景にある試料中含有水素を減らすことにより低減させることが可能である。この成分を取り払えば、目的のところまでバックグラウンドを低減できることが示された。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

上述の内容の発表に対し、様々な質問、コメントが投げかけられた。

例えば、PIXE 計測に対する較正について、従来の方法では予測できない挙動が観測されているが、ここで開発した方法では、それが消滅していたが、その起源は何か、二次電子放出効率を高めるためにアルミニウム膜を堆積させたが、その材料が最善か、最後に残ったバックグラウンドが多重散乱から来たと見なしているが、他にも起源があるのではないか、等。これらについて、完全に分かっているものもあるが、十分に解釈できない現象もあるが、発表者の持っている材料科学、計測科学、固体物性に関する知識を用いて適切に回答している。一方で、ここで行った研究に対して、参加者から、多くは深い敬意が示され、研究の質の高さをあらわすものである。

本学位論文では、高エネルギーのイオン散乱を利用した元素組成分析において、高分解能化と高感度化の検討を、いくつかの計測法に対して包括的に行ったものである。個々の検討の幅、質ともに十分に高く、得られた結論は、そのまま多くの計測に利用可能である。この意味で、計測科学の分野に留まらず、これを利用する物質科学、エレクトロニクスの為の各種素子形成に関わる工学分野に対する大きな意味があるものと判断できる。

〔最終試験結果〕

平成29年2月21日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。